

PCT

WELTOGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



D3

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 17/06, 11/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/23523 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. November 1993 (25.11.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01191		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Mai 1993 (13.05.93)		
(30) Prioritätsdaten: P 42 16 774.4 21. Mai 1992 (21.05.92) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): KRUSE, Hans-Friedrich [DE/DE]; Am Hallenbad 44, D-4052 Korschenbroich 2 (DE). BEAUMEAN, Hans-Josef [DE/DE]; Noldeweg 30, D-4010 Hilden (DE). HOLDERBAUM, Thomas [DE/DE]; Helene-Wessel-Weg 3, D-4019 Monheim (DE). JACOBS, Jochen [DE/DE]; Teschensudberg 50, D-5600 Wuppertal (DE).		

(54) Title: CONTINUOUS PRODUCTION PROCESS OF A GRANULATED WASHING AND/OR CLEANING AGENT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG EINES GRANULAREN WASCH- UND/ODER REINIGUNGSMITTELS

(57) Abstract

Non-dusting, non-greasing granulated washing and cleaning agents which do not tend to get stuck or glued together, which have a high apparent density and which contain substantial amounts of anionic and non ionic surfactant should be produced. For that purpose, a two-stage granulation is carried out in two successively arranged mixers/granulators. In a first low-speed mixer/granulator 40 to 100 % by weight, in relation to the total amount of the solid and liquid components used, of the solid and liquid components are pregranulated and in a second, high-speed mixer/granulator, the pre-granulate from the first step of the process is if required mixed with the remaining solid and/or liquid components and converted into a granulate. The proportion of grains having more than 2 mm diameter is lower than 25 % by weight. Granulates having a relatively low proportion of coarse grains are thus produced and the apparent density of the granulates can be appropriately adjusted.

(57) Zusammenfassung

Es sollten nicht-staubende, nicht-fettende und nicht zu Verbackungen und zu Verklebungen neigende granulare Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht hergestellt werden, die Aniontenside und Niotenside in substantiellen Mengen enthalten. Dazu wird eine zweistufige Granulierung in zwei hintereinander geschalteten Mischern/Granulatoren durchgeführt, wobei in einem ersten, niedertourigen Mischer/Granulator 40 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten festen und flüssigen Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranaluiert und in einem zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator das Vorgranalat aus der ersten Verfahrensstufe gegebenenfalls mit den restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird, wobei der Anteil der Granulate mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm weniger als 25 Gew.-% beträgt. Es werden Granulate mit einem relativ geringen Grobkornanteil erhalten. Das Schüttgewicht der Granulate ist gezielt einstellbar.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

"Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines granularen Wasch- und/oder Reinigungsmittels"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von granularen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, wobei durch geeignet gewählte Verfahrensbedingungen nicht-staubende und nicht-fettende Granulate erhalten werden, die vorzugsweise ein Schüttgewicht zwischen 600 und 1000 g/l aufweisen.

Der Stand der Technik kennt eine Reihe von Vorschlägen zur batchweisen oder kontinuierlichen Herstellung von verdichteten Granulaten. Dabei werden entweder schnelllaufende, hochtourige Mischer/Granulatoren eingesetzt, oder es werden zwei Mischer/Granulatoren hintereinandergeschaltet, wobei der erste Mischer/Granulator ein schnelllaufender, hochtouriger Mischer/Granulator und der zweite Mischer/Granulator ein langsamlaufender, niedertouriger Mischer/Granulator ist. So werden Granulierungen in einem schnelllaufenden, hochtourigen Mischer/Granulator beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen 351 937 und 339 996 offenbart.

Verfahren, in denen ein schnelllaufender, hochtouriger und ein langsamlaufender, niedertouriger Mischer/Granulator hintereinandergeschaltet werden, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 420 317 und in der europäischen Patentanmeldung 390 251 beschrieben. Dabei erfolgt gemäß der Lehre der EP 420 317 in dem schnelllaufenden Mischer/Granulator zunächst die Neutralisation von Aniontensiden in ihrer Säureform, die dann mit weiteren Bestandteilen in Granulate überführt werden. Diese Granulate liegen in einem plastischen Zustand vor und werden in dem langsamlaufenden Mischer/Granulator deformiert, wodurch eine Verdichtung eintritt. Den Abschluß des Verfahrens bildet ein Trocknungs- oder Kühlungsschritt. Die EP 390 251 beschreibt ein zweistufiges Granulierverfahren, bei dem 0,1 bis 40 Gew.-% des festen Ausgangsmaterials nach der ersten Granulierstufe (schnelllaufender Mischer/Granulator) und ggf. während der zweiten Granulierstufe (langsamlaufender Mischer/Granulator) zugesetzt wird.

- 2 -

Diesen bekannten Verfahren ist gemeinsam, daß die nach ihnen erhaltenen Granulate zwar ein Schüttgewicht zwischen etwa 600 und 900 g/l aufweisen, jedoch zum Verbacken, Verkleben und Verfetten neigen, wenn die Verfahren nicht nahezu wasserfrei und/oder im wesentlichen frei von nitionischen Tensiden und/oder in einem bestimmten Temperaturbereich durchgeführt werden. Außerdem kann das Schüttgewicht nur in geringem Maße gezielt eingestellt werden.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung nicht-staubender und nicht-fettender, nicht zu Verbackungen und zu Verklebungen neigender granularer Wasch- und/oder Reinigungsmittel, welche Aniontenside und Niotenside in substantiellen Mengen enthalten, bereitzustellen. Dieses Verfahren sollte es außerdem erlauben, sowohl das Schüttgewicht der Granulate gezielt einzustellen, als auch Granulate mit einem relativ geringen Grobkornanteil herzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines granularen Wasch- und/oder Reinigungsmittels mit hohem Schüttgewicht durch eine zweistufige Granulierung in zwei hintereinandergeschalteten Mischern/Granulatoren, wobei in einem ersten, niedertourigen Mischer/Granulator 40 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten festen und flüssigen Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert und in einem zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe gegebenenfalls mit den restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird, wobei der Anteil der Granulate mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm weniger als 25 Gew.-% beträgt.

Eine Besonderheit des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht somit darin, daß in dem zweistufigen Granulierverfahren, in dem ein niedertouriger und ein hochtouriger Mischer/Granulator eingesetzt werden, im Gegensatz zu den bekannten Verfahren des Standes der Technik der erste Teil der Granulierung in einem niedertourigen Mischer/Granulator und erst der zweite Teil in einem hochtourigen Mischer/Granulator durchgeführt wird, wobei die Verfahrensbedingungen in dem hochtourigen Mischer/Granulator je nach Anforderungen an das gewünschte Granulat so eingestellt werden, daß das im

- 3 -

ersten, niedertourigen Mischer/Granulator entstandene Granulat zwar nicht klebend, aber dennoch in dem Umfang plastisch ist, daß es verdichtend verformbar ist. Dadurch kann der im ersten, niedertourigen Mischer/Granulator entstandene Anteil an Grobkorngranulaten weitgehend verminder werden, ohne daß es zu einer Vermahlung bzw. Pulverisierung des Grobkornanteils kommt.

Als niedertouriger Mischer/Granulator können in der ersten Granulierstufe alle horizontal vom Produkt durchflossenen Mischer/Granulatoren eingesetzt werden, bei denen das Produkt im Mischerraum durch Mischwerkzeuge bewegt wird. Zusätzlich kann die Granulierung durch sich im unteren Teil der Mischertrommel befindliche Messerköpfe beschleunigt werden. Die Granulation in diesen Mischern/Granulatoren ist bei Umfangsgeschwindigkeiten der Mischwerkzeuge zwischen 2 m/s und 7 m/s möglich und wird bevorzugt bei Umfangsgeschwindigkeiten zwischen 4 m/s und 5 m/s durchgeführt.

Bevorzugt eingesetzte niedertourige Mischer/Granulatoren sind beispielsweise die Pflugscharmischer der Firma Lödige (Bundesrepublik Deutschland) und der Intensivmischer der Firma IMCATEC (Bundesrepublik Deutschland). Die erste Granulierstufe wird vorzugsweise in einer Zeit von 0,5 bis 10 Minuten durchgeführt, wobei mittlere Verweilzeiten in der ersten Granulierstufe zwischen 1 und 6 Minuten bevorzugt sind.

Als hochtouriger Mischer/Granulator werden in der zweiten Granulierstufe Mischer/Granulatoren eingesetzt, die von der zu granulierenden Mischung vertikal durchflossen werden und deren Mischwerkzeuge mit Umfangsgeschwindigkeiten von mindestens etwa 8 m/s betrieben werden können. Dabei ist es bevorzugt, daß durch eine konzentrisch in einer zylinderförmigen Mischkammer angeordneten und schnellrotierenden Welle, auf der sich die Mischwerkzeuge in Form von Mischmessern oder Schlägern befinden, das Produkt in einer spiralförmig nach unten verlaufenden Ringschicht entlang der Mischerkammerwand bei einer Umfangsgeschwindigkeit der Mischwerkzeuge von 8 m/s bis 35 m/s, vorzugsweise mit Umfangsgeschwindigkeiten von 12 m/s bis 30 m/s, zum Mischeraustritt transportiert wird. Ein geeigneter hochtouriger Mischer/Granulator ist beispielsweise der Ringschichtmischer der Firma Schugi (Niederlande). Die zweite Granulierstufe wird im allgemeinen

- 4 -

in einer wesentlich kürzeren Zeit als die erste Granulierstufe, beispielsweise bis innerhalb 30 Sekunden, durchlaufen. Bevorzugte Granulierzeiten in der zweiten Granulierstufe betragen 0,1 bis 10 Sekunden und insbesondere 0,5 bis 2 Sekunden.

Die erfindungsgemäß festgelegte Reihenfolge der Granulierschritte (zunächst Granulierung in einem niedertourigen Mischer/Granulator, dann in einem hightourigen Mischer/Granulator) ermöglicht es, durch die Wahl der Verfahrensbedingungen und durch die Art der Aufteilung der Flüssigkomponenten auf beide Granulierstufen nahezu jedes gewünschte Schüttgewicht zwischen 600 und 1100 g/l gezielt einzustellen. Der Parameter der ersten Granulierstufe, durch dessen Variation das Schüttgewicht beeinflußbar wird, ist der Energieeintrag auf die zu granulierende Mischung, wobei ein hoher Energieeintrag über lange Verweilzeiten und über die Anzahl und die Drehzahl der einzusetzenden Messerköpfe erzielt wird. Durch hohe Energieeinträge werden schwere Granulate erhalten. Ähnliches gilt für die zweite Granulierstufe, bei der durch Erhöhung der Drehzahlen der Mischerwelle die Umfangsgeschwindigkeiten der Mischwerkzeuge und der Energieeintrag erhöht werden, wobei dies zusätzlich zu dem Abbau von Grobkornanteilen zu einer Erhöhung des Schüttgewichts führt. Ein weiterer Parameter, über den sich das Schüttgewicht zumindest geringfügig, beispielsweise um ca. 30 bis 80 g/l, insbesondere bis 60 g/l, verändern läßt, ist die Temperatur des Vorgranulats (dies ist das Granulat, das in der ersten Granulierstufe erhalten wurde) beim Eintritt in die zweite Granulierstufe. Bevorzugt sind hierbei Temperaturen des Vorgranulats von maximal 90 °C, insbesondere von 30 bis 60 °C, wobei höhere Temperaturen gegenüber tieferen Temperaturen zu Verminderungen des Schüttgewichts in der oben angegebenen Größenordnung führen.

Der wesentlichsste Parameter für die Einstellung des Schüttgewichts ist die Zugabe der flüssigen Bestandteile, welche gleichzeitig als Granulierflüssigkeit dienen und welche wahlweise nur in dem ersten, niedertourigen Mischer/Granulator oder teilweise im niedertourigen Mischer/Granulator und teilweise im hightourigen Mischer/Granulator zudosiert werden können. Dabei gilt im allgemeinen, daß durch die alleinige Zugabe von Granulierflüssigkeiten im ersten, niedertourigen Mischer/Granulator höhere

- 5 -

Schüttgewichte, beispielsweise zwischen 800 und 950 g/l, erreicht werden, während es sich zur Einstellung niedrigerer Schüttgewichte, beispielsweise von Schüttgewichten zwischen 600 und 800 g/l, empfiehlt, einen Teil der Granulierflüssigkeit erst im zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator hinzuzugeben. Beispielsweise wurden für eine spezielle Rezeptur durch Zugabe der gesamten Granulierflüssigkeit im ersten Mischer/Granulator Granulate mit einem Schüttgewicht von etwa 850 g/l erhalten. Durch Zugabe von 8 Gew.-% der Granulierflüssigkeit, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, im zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator wurden für dieselbe Rezeptur Granulate mit einem Schüttgewicht von 680 g/l erhalten. Durch die Zugabe von 8,5 Gew.-% bis 10,5 Gew.-% der Granulierflüssigkeit im zweiten Mischer wurden für dieselbe Rezeptur Granulate mit einem Schüttgewicht zwischen 600 g/l und 570 g/l erhalten.

Ebenso wie es möglich ist, einen Teil der flüssigen Bestandteile erst im hochtourigen Mischer/Granulator hinzuzugeben, kann auch ein Teil der festen Bestandteile - entweder allein oder zusätzlich zu dem Teil der Granulierflüssigkeit - erst im hochtourigen Mischer/Granulator eingesetzt werden. Dabei gilt im allgemeinen, daß durch die Zugabe von Feststoffen, insbesondere von feinteiligen Feststoffen wie Zeolith-Pulver, beispielsweise Wessalith P(R) (Handelsprodukt der Firma Degussa, Bundesrepublik Deutschland), Natriumsulfat oder Natriumcarbonat, im zweiten Mischer/Granulator das Schüttgewicht erhöht werden kann. Die Zugabe von Feststoffen in der zweiten Granulierstufe kann außerdem dazu dienen, die Weiterverarbeitbarkeit der Granulate und die Fließeigenschaften der fertigen Granulate zu verbessern.

Insgesamt ist es bevorzugt, das 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 100 Gew.-% und insbesondere bis 95 Gew.-% der festen und flüssigen Bestandteile in dem ersten Mischer/Granulator vorgranuliert und anschließend mit 0 bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen im zweiten Mischer/Granulator vermischt und dann in das fertige, aber noch nicht getrocknete und daher ggf. noch feuchte Granulat überführt werden.

- 6 -

Die festen Bestandteile können als Pulver oder Granulate, die durch Granulierung oder Sprühgetrocknung gewonnen wurden und ein Schüttgewicht von beispielsweise 200 bis 600 g/l aufweisen, in das Verfahren eingebracht werden. Bei den Pulvern handelt es sich üblicherweise um Einzelkomponenten, beispielsweise Zeolith, Natriumcarbonat, Tripolyphosphat, Wasserglas oder Natriumsulfat, während die Granulate vorzugsweise mehrere Komponenten, zumeist auch Kleinkomponenten und flüssige Einsatzstoffe, enthalten. Es können allein Pulver oder auch allein Granulate zum Einsatz kommen.

Dabei ist es jedoch bevorzugt, daß wenigstens ein Teil der bei der Granulierung im ersten Mischer/Granulator eingesetzten Bestandteile, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-% und insbesondere 40 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die im ersten Mischer/Granulator eingesetzten festen Bestandteile, als Granulat eingesetzt werden. Als besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz von 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtrezzeptur der Granulate, vorzugsweise sprühgetrockneter Granulate erwiesen.

Als feste Bestandteile können im Prinzip alle bekannten festen Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Bevorzugte feste Bestandteile sind dabei Aniontenside, Buildersubstanzen, alkalische und neutrale Salze, Bleichmittel und Vergrauungsinhibitoren.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit

- 7 -

Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeschränkter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt.

Geeignet sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z.B. aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid, sind geeignet. Auch Fettalkoholgemische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z.B. an Oleylalkohol, enthalten können, sind bevorzugt. Eine bevorzugte Verwendung finden dabei Gemische, in denen der Anteil der Alkylreste zu 50 bis 70 Gew.-% auf C₁₂, zu 18 bis 30 Gew.-% auf C₁₄, zu 5 bis 15 Gew.-% auf C₁₆, unter 3 Gew.-% auf C₁₀ und unter 10 Gew.-% auf C₁₈ verteilt sind.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-% in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

• • •

- 8 -

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Die Aniontenside werden vorzugsweise in Mengen von 3 bis 25 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der eingesetzten Bestandteile, eingesetzt. Ihr Gehalt kann jedoch auch über 15 Gew.-% hinausgehen. Bevorzugte Aniontenside sind Fettalkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Sulfosuccinate sowie Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus Fettalkylsulfaten und Sulfosuccinaten oder Fettalkylsulfaten und Fettalkylbenzolsulfonaten, insbesondere in Kombination mit Seife. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß wenigstens ein Teil der Sulfonat- und/oder Sulfat-Tenside nicht als fester Bestandteil, sondern in flüssiger Form als Bestandteil der Granulierflüssigkeit eingesetzt wird.

Als Buildersubstanzen kommen vor allem die bekannten Zeolithe sowie Phosphate, insbesondere Tripolyphosphate, in Betracht. Ihr Gehalt beträgt vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der eingesetzten Bestandteile und berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Er kommt vorzugsweise als sprühgetrocknetes Pulver zum Einsatz. Bevorzugte Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Weinsäure und Nitritotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen.

- 9 -

Als weitere organische Buildersubstanzen kommen polymere Polycarboxylate in Betracht.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymerne Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerne der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymerne, in denen 60 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 40 bis 15 Gew.-% Maleinsäure vorliegen. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000.

Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-%.

Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß wenigstens ein Teil, vorzugsweise 20 bis 100 Gew.-% der eingesetzten (co-)polymeren Polycarboxylate nicht als fester Bestandteil, sondern in Form einer etwa 20 bis 55 Gew.-%igen wäßrigen Lösung als Bestandteil der Granulierflüssigkeit eingesetzt wird.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Zu den bevorzugt eingesetzten alkalischen Salzen gehören wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:4,5,

...

- 10 -

eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 1 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat, beispielsweise an amorphem oder kristallinem Natriumdisilikat, beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Falls Sulfate eingesetzt werden, so geschieht dies vorzugsweise in Mengen zwischen 15 und 40 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat. Es sind jedoch auch Verfahren bevorzugt, in denen kein Sulfat eingesetzt wird.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonate, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxaphthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandsäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat. Die Zugabe der Bleichmittel kann entweder in dem erfindungsgemäßen Granulierverfahren oder in einem nachgeschalteten Aufbereitungsschritt erfolgen. Wenn Bleichmittel, vorzugsweise Perborate und Percarbonat, in dem erfindungsgemäßen zweistufigen Granulierverfahren eingesetzt werden, dann erfolgt ihre Zugabe vorzugsweise in der zweiten Granulierstufe, wobei die Granulattemperatur 70 °C nicht überschreiten sollte. Dies kann gegebenenfalls durch Kühlung erreicht werden.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Bevorzugt werden jedoch

- 11 -

Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon ggf. in Mischungen mit den Cellulose-Derivaten vorzugsweise in Mengen zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, insbesondere bis 3 Gew.-% eingesetzt.

Zur Granulierung der festen Bestandteile ist eine Granulierflüssigkeit erforderlich, die entweder nur aus reinen flüssigen Bestandteilen oder Mischungen aus diesen besteht oder die feste Bestandteile in gelöster und/oder suspendierter Form enthält. Die Granulierflüssigkeit wird vorzugsweise in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, eingesetzt. Sie kann insgesamt nur im ersten Mischer/Granulator oder teilweise im ersten Mischer/Granulator und teilweise im zweiten Mischer/Granulator eingesetzt werden. Dabei ist es bevorzugt, daß je nach erwünschtem Schüttgewicht 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, an Granulierflüssigkeit im zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator zugegeben werden. Die Granulierflüssigkeit besteht dabei vorzugsweise aus flüssigen Bestandteilen von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln oder aus Wasser, aus wässrigen Lösungen und/oder aus Mischungen, die wässrige Lösungen an sich fester Bestandteile und flüssige Bestandteile von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln enthalten.

Zu den flüssigen Bestandteilen von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln gehören insbesondere nichtionische Tenside, die bei der Verfahrenstemperatur in flüssiger, d.h. pumpbarer und fließfähiger Form vorliegen. Zu diesen nichtionischen Tensiden gehören vorzugsweise Anlagerungsprodukte von 1 bis 12 Mol Ethylenoxid an primäre C₁₂-C₁₈-Fettalkohole und deren Gemische wie Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, oder an in 2-Stellung methylverzweigte primäre Alkohole (Oxoalkohole). Insbesondere werden C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO eingesetzt.

Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein

- 12 -

können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

Der Gehalt der ethoxylierten Fettalkohole in den fertigen Granulaten beträgt vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei die flüssigen nichtionischen Tenside in Mischung mit niederen Polyalkylenglykolen, die sich von geradkettigen oder verzweigten Glykolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ableiten, eingesetzt. Bevorzugte niedere Polyalkylenglykole sind Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole, die eine relative Molekulmasse zwischen 200 und 12000, insbesondere zwischen 200 und 4000, beispielsweise bis 2000, aufweisen. Das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid zu niedrigem Polyalkylenglykol in diesen Mischungen beträgt dabei vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 1.

Zu den bevorzugten wässrigen Mischungen gehören auch wässrige Alkylglykosid-Pasten, in denen Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glykose, steht. Der Oligomerisationsgrad X, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10 und liegt vorzugsweise bei 1,2 bis 1,4.

Weiterhin gehören zu den bevorzugten wässrigen Lösungen die bereits genannten Lösungen von (co-)polymeren Polycarboxylaten. Sie werden vorzugsweise im ersten, niedertourigen Mischer/Granulator zudosiert, um schwere Granulate zu erhalten. Eine Verringerung des Schüttgewichts lässt sich vorzugsweise durch die Zugabe dieser Lösung im zweiten, hightourigen Mischer/Granulator erreichen.

Pumpfähige, wässrige Suspensionen von Zeolithen, welche vorzugsweise Stabilisatoren für diese Suspensionen enthalten, lassen sich bevorzugt im ersten, niedertourigen Mischer/Granulator einsetzen. Besonders bevorzugt ist auch der Einsatz konzentrierter wässriger Aniontensid-Lösungen und Aniontensid-Pasten. Diese werden vorzugsweise durch Neutralisation der

Aniontenside in ihrer Säureform mit hochkonzentrierten wäßrigen Laugen, beispielsweise einer 45 bis 55 Gew.-%igen Natronlauge, in einer handelsüblichen Rotor-Stator-Maschine, beispielsweise einem Supraton (R), oder einem Rührkessel hergestellt. Besonders bevorzugt ist dabei die zusätzliche Mitverwendung nichtionischer Tenside, wobei die nichtionischen Tenside vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt werden, daß die Viskosität der Aniontensid-Pasten gesenkt und damit deren Verarbeitbarkeit, insbesondere Pumpbarkeit und Fließfähigkeit, verbessert wird. Diese Mischungen besitzen einen pH-Wert von mindestens 7,0, vorzugsweise von 7,5 bis 12, und werden als Bestandteile der Granulierflüssigkeit entweder im ersten oder im zweiten Mischer/Granulator zugegeben. Dabei ist es bevorzugt, daß 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, dieser Aniontensid-Nichtensid-Mischungen insbesondere im ersten, niedertourigen Mischer/Granulator zugegeben werden.

Im Anschluß an die zweistufige Granulierung kann eine Trocknungsstufe nachgeschaltet werden. Dies ist nicht erforderlich, wenn die Granulierflüssigkeit kein Wasser enthält, oder nicht unbedingt erforderlich, wenn die Granulierflüssigkeit Wasser nur in geringen Mengen, beispielsweise bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, enthält. Die ohne Trocknung tolerierbare Menge Wasser ist dabei stark von der jeweiligen Gesamtzusammensetzung abhängig. Enthält die Granulierflüssigkeit jedoch Wasser, gleichgültig in welcher Menge, so ist der nachfolgende Trocknungsschritt bevorzugt. Insbesondere wird diese Trocknung in der Wirbelschicht bei Zulufttemperaturen unterhalb 180 °C durchgeführt. Vorzugsweise enthält die Granulierflüssigkeit nur soviel Wasser, daß unter diesen Bedingungen maximal 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, an Wasser verdampfen.

Das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren zeichnet sich nicht nur dadurch aus, daß es die gezielte Einstellung eines gewünschten Schüttgewichts der hergestellten Granulate ermöglicht; es werden auch Granulate erhalten, die sich durch ein sehr homogenes Kornspektrum mit geringen Grobkornanteilen auszeichnen, wobei der Anteil von Granulaten mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm und insbesondere oberhalb 1,6 mm vorzugsweise

- 14 -

maximal 12 Gew.-% und insbesondere maximal 10 Gew.-% beträgt (Siebanalyse). Diese herausragenden Eigenschaften werden insbesondere dann erzielt, wenn der Füllgrad des ersten Mischers/Granulators auf 10 bis 80 %, vorzugsweise auf 20 bis 70 % eingestellt wird und der zweite Mischer/Granulator mit hohen Umfangsgeschwindigkeiten von etwa 25 m/s bis etwa 30 m/s betrieben wird.

Vorhandene Grobkornanteile, also Granulate mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm, vorzugsweise mit einem Durchmesser oberhalb 1,6 mm, werden vorzugsweise abgesiebt und können vorteilhafterweise nach Zerkleinerung, beispielsweise in einer Mühle, in das kontinuierliche Herstellungsverfahren zurückgeführt werden. Dabei ist es bevorzugt, die zerkleinerten Grobkornanteile auf das Sieb zurückzuführen und somit weiteren fertigen Granulaten zuzuführen. Eine Rückführung von zerkleinerten Grobkornanteilen oder auch von Feinkornanteilen, also Granulate mit einem Durchmesser unterhalb 0,1 mm, ist ebenfalls in jeder Granulierstufe möglich.

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhaltenen Granulate können direkt als Wasch- und/oder Reinigungsmittel eingesetzt werden und/oder sie werden mit weiteren Mengen, vorzugsweise kleinen Mengen, beispielsweise im Bereich von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, an flüssigen Niotensiden oder Niotensid-Mischungen in an sich bekannter Weise besprührt und/oder sie werden in einem Aufbereitungsschritt mit weiteren Bestandteilen, vorzugsweise granularen und insbesondere granularen und verdichteten Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln vermischt. Zu den weiteren granularen Bestandteilen gehören beispielsweise kompaktierte Bleichmittel- bzw. Bleichaktivatorgranulate, Enzym-Granulate, Schauminhibitor-Granulate, vorzugsweise konzentrierte Schauminhibitor-Granulate sowie granulare Träger für Farb- und Duftstoffe.

Als Bleichaktivatoren dienen beispielsweise mit H₂O₂ organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte

- 15 -

Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylenediamin (TAED) und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT).

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen beispielsweise die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Dabei ist es auch möglich, daß Silikonöle und/oder Paraffinöle in dem erfindungsgemäßen zweistufigen Granulierverfahren und vorzugsweise im ersten, niedertourigen Mischer/Granulator eingesetzt werden.

Zu den weiteren Bestandteilen von Waschmitteln gehören auch optische Aufheller. Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine

- 16 -

2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-phenyls anwesend sein, z.B. die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Besonders einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthält. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux^(R) (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Die optischen Aufheller bzw. die Mischungen aus optischem Aufheller und Farbstoff werden vorzugsweise in ethoxylierten Niotensiden gelöst und in bekannter Weise auf die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulate aufgesprührt.

Die auf diese Art hergestellten und mit Vorteilen behafteten granularen Wasch- und/oder Reinigungsmittel weisen im allgemeinen nach dem Absieben der Grobkornanteile vorzugsweise von oberhalb 1,6 mm ein Schüttgewicht zwischen 600 und 1100 g/l, vorzugsweise zwischen 700 und 950 g/l und insbesondere zwischen 750 und 850 g/l auf. Die Granulate sind trotz gegebenenfalls hoher Anteile an ethoxylierten Niotensiden nicht-fettend, staubfrei und besitzen nach der gegebenenfalls vorgenommenen Trocknung einen Anteil von Granulaten mit einem Durchmesser oberhalb 1,6 mm von maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise maximal 20 Gew.-% und insbesondere von 6 bis 12 Gew.-%, der abgesiebt und rückgeführt wird.

Der Gehalt der Granulate an anionischen und nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat, und 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat und berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz, an Buildersubstanzen. Insbesondere weisen die fertigen Granulate einen Gehalt von 7 bis 15 Gew.-% an nichtionischen Tensiden und 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, an freiem, d.h. nicht-chemisch oder nicht-physikalisch gebundenem Wasser auf.

- 17 -

Beispiele

Beispiel 1:

In einem Pflugscharmischer der Firma Lödige wurden bei Umfangsgeschwindigkeiten der Werkzeuge von 4 m/s und bei einer Temperatur, welche 35 °C nicht überstieg, 41 Gew.-% wasserhaltiger Zeolith NaA (Wessalith P (R), Handelsprodukt der Firma Degussa, Bundesrepublik Deutschland), 7,01 Gew.-% Natriumcarbonat und 28,35 Gew.-% eines sprühgetrockneten Granulats der unten angegebenen Zusammensetzung homogenisiert und mit 7,07 Gew.-% einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines (co-)polymeren Polyacrylats (Sokalan CP5 (R), Handelsprodukt der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland) sowie mit 16,57 Gew.-% einer Mischung (Neutralisat) aus 8,18 Gew.-% C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonsäure, 2,32 Gew.-% einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Natronlauge und 6,07 Gew.-% eines C₁₂-C₁₈-Fettalkohols mit 5 Ethylenoxidgruppen (EO) besprüht. Der Füllgrad dieses niedertourigen Mischers betrug etwa 50 %. Die Verweilzeit der Bestandteile in diesem Mischer betrug etwa 3 Minuten. Das Vorgranulat wurde anschließend in einem Ringschicht-Mischer der Firma Schugi maximal 1 Sekunde bei Umfangsgeschwindigkeiten der Ringschicht von etwa 30 m/s und bei Temperaturen von 35 °C granuliert und in einer Wirbelschicht bei Zulufttemperaturen von 130 °C getrocknet. Das fertige nicht-fettende, rieselfähige und nicht-staubende Granulat besaß ein Schüttgewicht von 860 g/l. Der Anteil der getrockneten Granulate mit einem Durchmesser oberhalb 1,6 mm lag vor dem Sieben unter 12 Gew.-%.

Kornspektrum (Siebanalyse) in Gew.-% :

> 1,6 mm	> 0,8 mm	> 0,4 mm	> 0,2 mm	> 0,1 mm	< 0,1 mm
9,1	28,7	32,9	26,6	2,7	---

- 18 -

Dieses Granulat wurde mit weiteren Bestandteilen von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln wie Perborattetrahydrat, Bleichaktivator, Schauminhibitorgranulat, Enzym, Niotensid und optischem Aufheller vermischt.

Das im niedertourigen Mischer/Granulator eingesetzte sprühgetrocknete Granulat besaß folgende Zusammensetzung:

10	Gew.-%	C ₉ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat, Natriumsalz
4	Gew.-%	C ₁₂ -C ₁₄ -Fettsäureseife, Natriumsalz
2,5	Gew.-%	C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 5 EO
20,0	Gew.-%	Polyacrylat, Natriumsalz, (Sokalan CP5 (R))
9,0	Gew.-%	Natriumsilikat, Na ₂ O:SiO ₂ 1 : 2,0 (?)
42,5	Gew.-%	Natriumcarbonat
2,0	Gew.-%	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Natriumsalz
Rest		Wasser, Farbstoff, optischer Aufheller

Beispiel 2:

Beispiel 1 wurde wiederholt. Dabei wurde jedoch das Vorgranulat ohne die Sokalan (R) CP 5-Lösung hergestellt. Die Zugabe des Sokalans erfolgte in Form einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Lösung über Düsen während des zweiten Granulierschrittes. Das Schüttgewicht dieser Granulate betrug nach der Trocknung und nach der Absiebung 720 g/l. Der Grobkornanteil oberhalb 1,6 mm betrug 6 Gew.-%.

Beispiel 3:

Beispiel 2 wurde wiederholt. Dabei wurde jedoch der zweite Granulierschritt bei Umfangsgeschwindigkeiten der Ringschicht von 17 m/s durchgeführt. Das Schüttgewicht dieser Granulate betrug nach der Trocknung und nach der Absiebung 621 g/l. Der Grobkornanteil oberhalb 1,6 mm betrug 21 Gew.-%.

- 19 -

Beispiel 4:

Beispiel 1 wurde wiederholt. Dabei betrug die Temperatur des Vorgranulats beim Eintritt in die zweite Granulierstufe 48 °C. Das Schüttgewicht dieser Granulate betrug 830 g/l.

Beispiel 5:

Beispiel 1 wurde wiederholt. Dabei betrug die Verweilzeit im ersten Mischer bei gleichzeitiger Reduzierung der Sokalan (R) CP 5-Lösung auf 6 Gew.-% 4 Minuten. Nach Trocknung und Absiebung von 23 Gew.-% Grobkornanteilen oberhalb 1,6 mm wurde ein Schüttgewicht von 930 g/l erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines granularen Wasch- und/oder Reinigungsmittels mit hohem Schüttgewicht durch eine zweistufige Granulierung in zwei hintereinandergeschalteten Mischern/Granulatoren, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten, niedertourigen Mischer/Granulator 40 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, der festen und flüssigen Bestandteile vorgranuliert und in einem zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator das Vorgranulat aus der ersten Verfahrensstufe gegebenenfalls mit den restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen vermischt und in ein Granulat überführt wird, wobei der Anteil der Granulate mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm weniger als 25 Gew.-% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulierung im ersten Mischer/Granulator bei Umfangsgeschwindigkeiten der Werkzeuge von 2 m/s bis 7 m/s in einer Zeit zwischen 0,5 und 10 Minuten und im zweiten Mischer/Granulator bei Umfangsgeschwindigkeiten von 8 m/s bis 35 m/s in einer Zeit zwischen 0,1 und 30 Sekunden, vorzugsweise bis 10 Sekunden und insbesondere zwischen 0,5 und 2 Sekunden, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Vorgranulats beim Eintritt in die zweite Granulierstufe zwischen 30 °C und 60 °C beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Teil der bei der Granulierung im ersten Mischer/Granulator eingesetzten Bestandteile, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die im ersten Mischer/Granulator eingesetzten festen Bestandteile, als Granulat eingesetzt wird, wobei der Anteil dieser Granulate, vorzugsweise sprühgetrockneter Granulate, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtrezeptur, beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 100 Gew.-% und insbesondere bis 95 Gew.-% der festen und flüssigen Bestandteile in dem ersten Mischer/Granulator vorgranuliert und anschließend mit 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% restlichen festen und/oder flüssigen Bestandteilen im zweiten Mischer/Granulator vermischt und in das gegebenenfalls noch feuchte Granulat überführt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulierflüssigkeit, die gegebenenfalls feste Bestandteile in gelöster und/oder suspendierter Form enthält, in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Granulierflüssigkeit Wasser, wäßrige Lösungen, bei der Verfahrenstemperatur in flüssiger Form vorliegende nichtionische Tenside und/oder Mischungen aus wäßrigen Lösungen und nichtionischen Tensiden vorzugsweise eine Mischung aus einer wäßrigen Anionentensidlösung und nichtionischen Tensiden, wobei die Mischung einen pH-Wert von mindestens 7,0 aufweist eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, an Granulierflüssigkeit, vorzugsweise eine Mischung aus einer wäßrigen Anionentensidlösung und nichtionischen Tensiden und/oder einer wäßrigen polymeren Polycarboxylat-Lösung im zweiten, hochtourigen Mischer/Granulator zugegeben werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllgrad des ersten Mischers/Granulators auf 10 bis 80% eingestellt wird und der zweite Mischer/Granulator mit hohen Umfangsgeschwindigkeiten von etwa 25 m/s bis etwa 30 m/s betrieben wird.

- 22 -

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß nach der zweistufigen Granulierung die Granulate getrocknet werden, wobei die Trocknung vorzugsweise in der Wirbelschicht bei Zutufttemperaturen unterhalb 180 °C durchgeführt wird und dabei maximal 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Bestandteile, an Wasser verdampfen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche I bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Granulate in einem Aufbereitungsschritt mit weiteren Bestandteilen von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln vermischt werden.
12. Granulares Wasch- und/oder Reinigungsmittel, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht zwischen 600 und 1100 g/l, vorzugsweise zwischen 700 und 950 g/l und insbesondere zwischen 750 und 850 g/l aufweist, wobei nach der gegebenenfalls vorgenommenen Trocknung der Anteil der Granulate mit einem Durchmesser oberhalb 1,6 mm, der abgesiebt und rückgeführt wird, maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise maximal 20 Gew.-% und insbesondere 6 bis 12 Gew.-% beträgt.
13. Granulat nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat, an anionischen und nicht-ionischen Tensiden und 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat und berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz, an Buildersubstanzen enthält.
14. Granulat nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß es 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat, an nicht-ionischen Tensiden und 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-%, an freiem Wasser enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/01191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5 C11D17/06; C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5 C11D; B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 367 339 (UNILEVER) 9 May 1990 see the whole document	1-8, 10-14
A	EP, A, 0 420 317 (UNILEVER) 3 April 1991 (cited in the application) see page 4, line 24 - page 5, line 2; claim 1; examples	1,2,8, 12-14
A	EP, A, 0 390 251 (UNILEVER) 3 October 1990 (cited in the application) see claim 1; example 3	1,8
A	EP, A, 0 368 137 (HENKEL) 16 May 1990 see claims; example 1	1,10,11
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 1993 (22.09.93)

Date of mailing of the international search report

4 October 1993 (04.10.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Faxsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01191

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR, A, 2 568 584 (KAO CORP.) 7 February 1986 see claims 1-5; examples 1,2	1,11-14

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP. 9301191
SA 74033

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

22/09/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0367339	09-05-90	AU-B-	616811	07-11-91
		AU-A-	4393289	10-05-90
		JP-A-	2173099	04-07-90
		US-A-	5133924	28-07-92
EP-A-0420317	03-04-91	JP-A-	3146599	21-06-91
		US-A-	5164108	17-11-92
EP-A-0390251	03-10-90	AU-B-	625272	09-07-92
		AU-A-	5228690	04-10-90
		JP-A-	2286799	26-11-90
		US-A-	5160657	03-11-92
EP-A-0368137	16-05-90	DE-A-	3838086	17-05-90
		WO-A-	9005175	17-05-90
		EP-A-	0442923	28-08-91
		JP-T-	4501730	26-03-92
FR-A-2568584	07-02-86	JP-A-	61042598	01-03-86
		JP-A-	61066798	05-04-86
		DE-A-	3528190	13-02-86
		GB-A, B	2166452	08-05-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01191

I. KLASSEKLAFFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C11D17/06; C11D11/00

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationsymbole
Int.Kl. 5.	C11D ; B01J

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 367 339 (UNILEVER) 9. Mai 1990 siehe das ganze Dokument ---	1-8, 10-14
A	EP,A,0 420 317 (UNILEVER) 3. April 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 24 - Seite 5, Zeile 2; Anspruch 1; Beispiele ---	1,2,8, 12-14
A	EP,A,0 390 251 (UNILEVER) 3. Oktober 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Beispiel 3 ---	1,8
A	EP,A,0 368 137 (HENKEL) 16. Mai 1990 siehe Ansprüche; Beispiel 1 ---	1,10,11

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. SEPTEMBER 1993

Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts

04. 10. 93

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

GRITTERN A.G.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 568 584 (KAO CORP.) 7. Februar 1986 siehe Ansprüche 1-5; Beispiele 1,2 -----	1,11-14

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301191
SA 74033

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts zum
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

22/09/93

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0367339	09-05-90	AU-B- 616811 AU-A- 4393289 JP-A- 2173099 US-A- 5133924	07-11-91 10-05-90 04-07-90 28-07-92
EP-A-0420317	03-04-91	JP-A- 3146599 US-A- 5164108	21-06-91 17-11-92
EP-A-0390251	03-10-90	AU-B- 625272 AU-A- 5228690 JP-A- 2286799 US-A- 5160657	09-07-92 04-10-90 26-11-90 03-11-92
EP-A-0368137	16-05-90	DE-A- 3838086 WO-A- 9005175 EP-A- 0442923 JP-T- 4501730	17-05-90 17-05-90 28-08-91 26-03-92
FR-A-2568584	07-02-86	JP-A- 61042598 JP-A- 61066798 DE-A- 3528190 GB-A, B 2166452	01-03-86 05-04-86 13-02-86 08-05-86